

УДК 666.32/36:544.77.022

В. Г. Сальник, к. т. н.;

Л. П. Черняк, д. т. н.;

Р. В. Петрук, студ.

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНИХ ТА РЕОЛОГІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ЗБАГАЧЕНИХ І НЕЗБАГАЧЕНИХ ГЛУХІВЕЦЬКИХ КАОЛІНІВ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА САНІТАРНОЇ КЕРАМІКИ

Проаналізовано особливості складу, структурно-механічних і реологічних властивостей суспензій глухівецьких каолінів як факторів оптимізації процесу литва виробів санітарної кераміки. Визначено можливість збільшення обсягів використання незбагаченого лужного каоліну.

Актуальність

В сучасній технології виробництва санітарної кераміки використовуються шлікерні маси, що відрізняються хіміко-мінералогічним та гранулометричним складами, концентрацією частинок дисперсної фази. Каоліни є важливими компонентами мас, які суттєво впливають на процеси їх структуроутворення і технологічні властивості.

Каолін є одним з цінних різновидів мінеральної сировини, продукти збагачення якої в значних обсягах використовуються у виробництві кераміки [1]. За своїм генезисом, складом і властивостями розрізняють каоліни первинні та вторинні. Первинні каоліни є, головним чином, кінцевим продуктом перетворення польово-шпатових порід в процесі вивітрювання та гідротермального впливу.

Глухівецьке родовище первинних каолінів (Вінницька область) із запасами понад 200 млн т є одним з найбільших в Європі. Домінуючим породоутворюючим мінералом є каолініт $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, вміст якого в первинних каолінах України складає 55...60 мас. %, крім того каолін-сирець містить кварц і польовий шпат, які відділяються в процесі збагачення.

Виробництво збагачених каолінів є складним технологічним циклом [2], що обумовлює зростання як вартості кінцевого продукту, так і собівартості керамічних виробів, що негативно впливає на їх конкурентоспроможність. Отже, особливості складу та економічні фактори вказують на доцільність зменшення частки збагачених каолінів у виробництві кераміки та застосування в складі мас незбагачених каолінів, в першу чергу — лужних. При цьому актуальним є вивчення процесів структуроутворення керамічних мас із застосуванням такої сировини для визначення технологічних параметрів, що стало предметом цих досліджень.

Метою роботи є обґрунтування доцільності застосування в технології виробництва санітарної кераміки незбагаченого глухівецького каоліну на основі аналізу структурно-механічних та реологічних показників його суспензій.

Характеристика складу дослідних каолінів

Основними об'єктами дослідження в цій роботі стали проби незбагаченого типу КССК і збагаченого типу КС-1 каолінів Глухівецького родовища.

Проведений аналіз показав (табл. 1), що за хімічним складом збагачений каолін типу КС-1 Глухівецького родовища відрізняється від такого ж Присянського родовища суттєво меншим вмістом Fe_2O_3 , лужноземельних оксидів. $CaO + MgO$ (0,53 проти 2,18 мас. %) і SiO_2 та SO_3 .

Хімічний склад дослідних каолінів

Проби каолінів	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	в. п. п.
збагачений КС1										
просянський	44,76	35,06	0,81	0,65	1,53	0,65	1,32	0,65	0,53	13,9
глухівецький	47,02	36,22	0,32	1,26	0,31	0,22	0,24	0,65	0,47	13,0
незбагачений										
глухівецький КССК	69,48	19,27	0,32	0,33	0,31	0,65	0,17	0,60	3,54	5,25

Незбагачений глухівецький каолін типу КССК відрізняється від збагачених значно більшим вмістом K₂O+Na₂O (4,04 проти 1,12...1,18 мас. %) і SiO₂, значно меншим вмістом Al₂O₃ та втрат від прожарювання.

За результатами рентгенофазового (на дифрактометрі ДРОН-2) і термічного (на дериватографі системи Паулі-Паулік-Ердеї) аналізу встановлено відмінності мінералогічного складу каолінів. Очевидно (рис. 1, 2), що каолін мокрого збагачення КС-1 із значною кількістю каолініту (за дифракційними відбитками 7,20; 4,46; 4,35; 3,58Å) характеризується наявністю домішок β-кварцу з дифракційними відбитками середньої (3,35; 2,52; 2,29; 1,99 Å) і малої (2,13; 1,82; 1,54; 1,38 Å) інтенсивності.

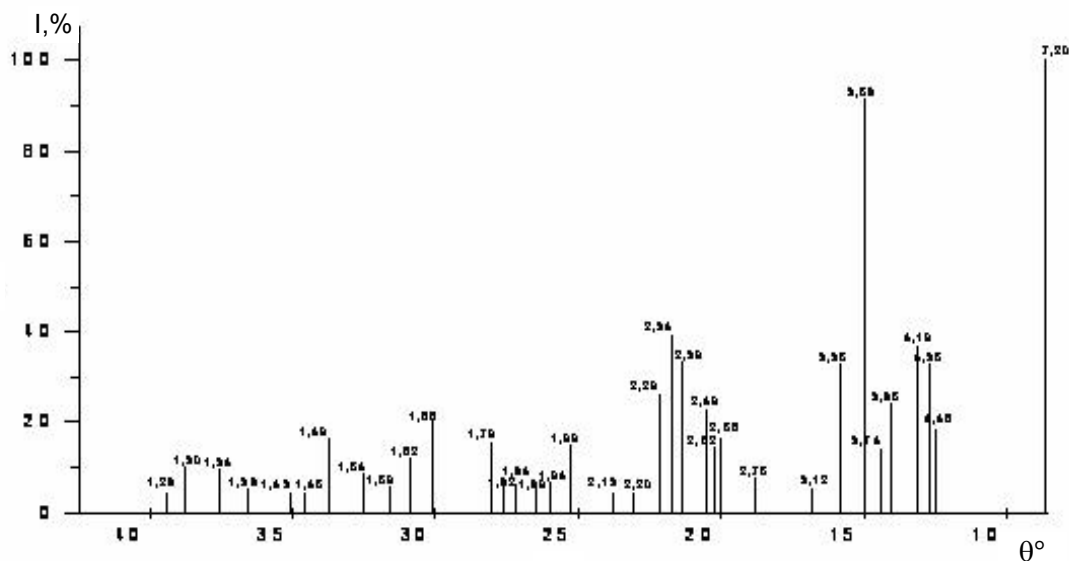


Рис. 1. Штрих-діаграма збагаченого глухівецького каоліну КС-1

Аналіз незбагаченого каоліну КССК свідчить про наявність в його складі значної кількості кварцу і польових шпатів. У порівнянні з пробою збагаченого каоліну зменшується інтенсивність основних відбитків каолініту, а інтенсивність дифракційних максимумів кварцу (4,25; 3,35; 1,82 Å) різко зростає.

Польові шпати в пробі КССК головним чином подані мікрокліном (за дифракційними відбитками 3,83; 3,71; 3,24; 3,03; 2,89; 2,16; 1,99; 1,79 Å) з домішками незначної кількості ортоклазу, альбіту та слюди. Виходячи з того, що співвідношення інтенсивностей аналітичних максимумів каолініту (3,58 Å), кварцу (3,35 Å) і мікрокліну (3,24 Å) становить 1 : 1 : 0,5, допустиме припущення про відповідне кількісне співвідношення цих породоутворювальних мінералів в складі незбагаченого каоліну КССК.

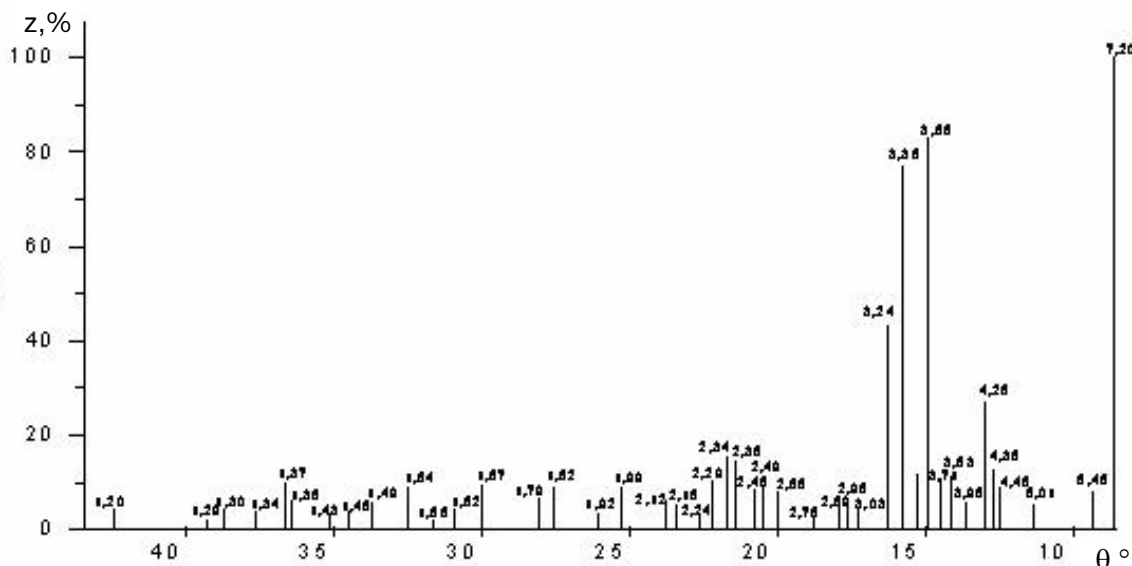


Рис. 2. Штрих-діаграма незбагаченого глухівецького каоліну КССК

Результати термічного аналізу підтвердили вказані вище відмінності мінералогічного складу проб збагаченого і незбагаченого каолінів. При цьому, відповідно менші концентрації каолініту проби незбагаченого каоліну відрізняються меншим ступенем ендоефекту з максимумом при 550 °С та пов’язаного з початком мулітизації екзоєфекту з максимумом при 980 °С.

Коагуляційна структура суспензій дослідних каолінів

Особливості та характер утворення коагуляційних структур каолінів пов’язані з їх дисперсністю, гідрофільністю, сорбційною активністю, здатністю до обміну іонами [3, 4].

Аналіз дисперсності показав (табл. 2), що за вмістом найтонкодисперсніших частинок — менше 0,005 мм та менше 0,001 мм, досліджені проби каолінів утворюють ряд

$$\text{глухівецький КССК} < \text{глухівецький КС-1} < \text{просянський КС-1.}$$

Таблиця 2

Дисперсність дослідних каолінів

Проби каолінів	Вміст (%) фракцій частинок (мм)				
	1,00...0,06	0,06...0,01	0,01...0,005	0,005...0,001	менше 0,001
збагачений					
глухівецький КС-1	0,17	11,78	9,40	28,80	49,85
просянський КС-1	0,40	10,05	8,45	24,95	56,15
незбагачений					
глухівецький КССК	62,38	7,62	3,00	9,85	17,15

Відомо [5, 6], що гідрофільність глинистих компонентів багато в чому визначає їх фізико-хімічні та технологічні властивості. Отримані результати експериментів свідчать (табл. 3), що за показниками коефіцієнта ліофільності досліджені проби каолінів утворюють ряд

$$\text{глухівецький КС-1} < \text{просянський КС-1} < \text{глухівецький КССК.}$$

Фільтрувальні властивості шлікера зростають із зменшенням питомої поверхні сировинних компонентів [7]. В зв’язку з цим отримані дані дають можливість розташувати дослідні каоліни за фільтрувальними властивостями

$$\text{глухівецький КССК} > \text{просянський КС-1} > \text{глухівецький КС-1.}$$

Властивості поверхні глинистих компонентів

Назва проби	Змочування при натіканні		Коефіцієнт ліофільності	Ефективна питома поверхня, м ² /г		Питома поверхня, м ² /г
	вода	бензол		вода	бензол	
Каолін збагачений						
глухівецький КС-1	0,024	0,194	0,13	35,97	16,99	1,40
просянський КС-1	0,058	0,236	0,25	49,64	18,70	1,29
Каолін незбагачений						
глухівецький КССК	0,061	0,145	0,42	19,86	14,30	0,75

Коагуляційна структура водних систем дослідних каолінів має суттєві відмінності (табл. 4, 5). Як відомо [3], глинисті системи є кінетично нестійкими внаслідок осадження частинок під впливом сили тяжіння або на поверхні форм під час формування методом литва. Структурно-механічними факторами зменшення стійкості глинистих суспензій є зменшення найбільшої пластичної в'язкості η_1 , періоду істинної релаксації θ_1 та збільшення статичної пластичності. Згідно з цим отримані за методом Вейлера-Рейндера дані показують, що за кінетичною стійкістю водних систем дослідних каолінів визначається ряд

$$\text{просянський КС-1} < \text{глухівецький КССК} < \text{глухівецький КС-1}.$$

Таблиця 4

Структурно-механічні характеристики суспензій каолінів

Проби каолінів	Модуль швидкої еластичної деформації $e_1 \cdot 10^{-4}$, па	Модуль повільної еластичної деформації $e_2 \cdot 10^{-4}$, па	Умовно статична межа плинності p_{k1} , па	Найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, па·с	Еластичність λ	Статична пластичність $\frac{P_{k1}}{\eta_1} \cdot 10^2$, с ⁻¹	Період істинної релаксації θ_1 , с
глухівецький КС-1	1,28	7,81	12,2	40,8	0,14	0,30	3709,1
просянський КС-1	8,26	10,2	29,1	11,85	0,45	2,46	259,9
глухівецький КССК	4,3	15,6	24,3	12,69	0,22	1,91	376,6

Таблиця 5

Реологічні показники суспензій дослідних каолінів

Проби каолінів	Умовна динамічна межа плинності P_{k2} , па	Найменша пластична в'язкість η_m^X , па·с	Динамічна пластичність Ψ , с ⁻¹
глухівецький КС-1	1,05	0,256	4,11
просянський КС-1	1,59	0,338	4,71
глухівецький КССК	1,11	0,170	6,52

Аналіз реологічних властивостей за допомогою ротаційного віскозиметру «Reotest-2» показав, що суспензія незбагаченого каоліну КССК за суттєво менших показників бінгамівської в'язкості η_m^X характеризується більшою плинністю та пластичністю за Воларовичем Ψ , що визначається відношенням P_{k2}/η_m^X .

Маси для литва санітарної кераміки

З урахуванням наведених результатів досліджень визначено раціональні склади мас з комплексним використанням незбагачених і збагачених каолінів для виготовлення санітарної кераміки за технологією литва. При цьому серед глинистих компонентів значно змінено співвідношення часток збагачених і незбагачених каолінів — від 2,3 : 1 в типовій масі V до 1 : (3,2...3,6) в розроблених масах МЗЦ і ВЦ5.

Аналіз технологічних властивостей показав (табл. 6), що використання нових мас забезпечує прийнятні параметри литва виробів. При цьому окремі показники тестування маси МЗЦ (менша плинність

на гіпсовій дошці, більша маса відливки через 10 хв.) вказують на поліпшення фільтраційних властивостей і прискорення швидкості формування в початковому циклі литва.

Таблиця 6

Технологічні властивості мас для литва санітарної кераміки

Показники	Код маси		
	V	МЗЦ	ВЦ5
Вологість, мас. %	31,2	30,7	30,5
Густина, г/см ³	1,76	1,75	1,75
Віскозиметр Енглера			
плинність (с) через 30 с	5,0	7,0	7,5
плинність (с) через 30 хв	12,0	14,0	19,5
Коефіцієнт загусності	2,4	2,0	2,6
Плинність на гіпсовій дошці, см	65	41	70
Відливка через 10 хв, г	45,4	52,9	43,7
Вологість відливки, мас. %	19,38	19,28	19,22
Набір черепка через 1 ³⁰ , мм	8	8	8

Висновки

1. В результаті досліджень особливостей складу, гідрофільності і коагуляційного структуроутворення виявлено можливість застосування в технології виробництва санітарної кераміки незбагаченого лужного каоліну Глухівецького родовища із зменшенням кількісного співвідношення часток збагачених і незбагачених каолінів — від 2,3 : 1 в типовій масі до 1 : (3,2...3,6) в розроблених масах.

2. Відносно менша дисперсність і питома поверхня незбагаченого каоліну КССК вказують на доцільність його застосування в складі мас для прискорення фільтрації в процесі литва виробів санітарної кераміки.

3. Можливість інтенсифікації процесу литва зі застосуванням каоліну КССК пов'язується також із відносно меншою кінетичною стійкістю його суспензії, що визначається зменшенням в'язкості, періоду істинної релаксації та збільшенням статичної пластичності.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Каолины Украины. Справочник / Овчаренко Ф. Д., Круглицкий Н. Н., Русько Ю. А., Мороз И. И., Комская М. С., Теодорович Ю. Н. — К.: Наукова думка, 1982. — 367 с.
2. Черняк Л. П. Український каолін: дар природи та продукт технології // Будівельні матеріали – Вісник корпорації «Укрбудматеріали» — 2005. — № 9. — С. 10—12.
3. Круглицкий Н. Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов. — К.: Наукова думка, 1968. — 320 с.
4. Ничипоренко С. П., Круглицкий Н. Н., Панасевич А. А., Хилько В. В. Физико-химическая механика дисперсных минералов // Под общ. ред. Ничипоренко С.П. — К.: Наукова думка, 1974. — 246 с.
5. Ткачук Л. Г., Сонин Л. С. Каолины Глуховецко-Турбовского района Украинского щита и перспективы их использования. — К.: Наукова думка, 1991. — 291 с.
6. Куковский Е. Г. Роль поверхности глинистых минералов во взаимодействии с дисперсионной средой // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. — К.: Наукова думка. — 1968. — С. 14—19.
7. Высоцкая Н. И. Интенсификация процесса получения санитарных керамических изделий на основе исследования структурно-механических свойств литейных масс: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.11 / ВНИИстром. — Красково, 1983. — 22 с.

Рекомендована кафедрою хімії та екологічної безпеки

Надійшла до редакції 27.11.07
Рекомендована до друку 7.12.07

Сальник Валерій Григорович — генеральний директор ЗАТ «Славутський комбінат «Будфарфор», м. Славута;

Черняк Лев Павлович — технічний директор корпорації «Укрнерудпром», м. Київ;

Петрук Роман Васильович — студент Інституту менеджменту, екології, економічної та екологічної кібернетики,

Вінницький національний технічний університет